

УДК 544.47/[546.262.3-31+546.264-31]:547.261

ОСОБЕННОСТИ ГИДРИРОВАНИЯ CO<sub>2</sub> И СО НА ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И ZnO© 2022 г. М. А. Кипнис<sup>а</sup>, \*, П. В. Самохин<sup>а</sup>, Э. А. Волнина<sup>а</sup>, М. В. Магомедова<sup>а</sup>, Т. В. Туркова<sup>а</sup><sup>а</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 23.08.2021 г.

После доработки 08.11.2021 г.

Принята к публикации 22.12.2021 г.

В реакциях гидрирования оксидов углерода исследован катализатор ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленный пропиткой гамма-оксида алюминия из раствора нитрата цинка с прокаливанием при 400°C. При нагреве в токе смеси 2.4% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> до 400°C наблюдается частичное восстановление ZnO. Активность восстановленного катализатора изучена в интервале 300–400°C при 5 МПа, объемной скорости 6000 Нл кг<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>. При гидрировании СО основным продуктом является метанол. Кроме того, протекают реакции дегидратации метанола и метанирования СО. Благодаря образующейся при дегидратации метанола воде наблюдается появление СО<sub>2</sub> по реакции паровой конверсии СО. При повышении температуры с 300 до 400°C селективность синтеза оксигенатов (метанол и диметиловый эфир, в расчете на метанол) снижается с ~74 до 56%, а селективность синтеза углеводородов (метан, этан, этилен, пропан) растет с 1 до 14%. В гидрировании СО<sub>2</sub> основными продуктами являются СО и Н<sub>2</sub>O. Помимо СО наблюдаются оксигенаты и незначительное количество метана. Образующаяся в существенном количестве при гидрировании СО<sub>2</sub> вода отрицательно влияет на дегидратацию метанола. В синтезе метанола при 240°C активность катализатора при использовании Н<sub>2</sub>/СО незначительна, а в случае Н<sub>2</sub>/СО<sub>2</sub> практически отсутствует. Данные по гидрированию СО, СО<sub>2</sub> на ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> согласуются с результатами, полученными на осажденном ZnO. При этом содержание оксигенатов при давлении 3 или 5 МПа, температуре 344 или 364°C в случае гидрирования СО в 4–5 раз выше, чем при гидрировании СО<sub>2</sub>. Анализ зависимости относительной селективности синтеза оксигенатов от времени контакта позволил сделать вывод, что образование метанола на оксиде цинка идет как из СО, так и из СО<sub>2</sub>.

**Ключевые слова:** гидрирование оксидов углерода, оксид цинка, метанол, диметиловый эфир**DOI:** 10.31857/S045388112203008X

## ВВЕДЕНИЕ

Повышение уровня углекислого газа в атмосфере и океанах и связанное с этим потепление климата стимулируют исследования по переработке СО<sub>2</sub>. Одно из направлений утилизации СО<sub>2</sub> – гидрирование с образованием метанола, диметилового эфира (ДМЭ), СО, метана или синтез-газа [1]. При этом метанол и ДМЭ представляют интерес как исходное сырье для производства ряда углеводородов. При комбинации синтеза метанола с получением углеводородов (так называемые тандемные реакции) требуется катализатор, работающий при температуре выше 300°C. Соответственно, известный низкотемпературный метанольный катализатор Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2] для этих целей не подходит.

**Сокращения и обозначения:** ДМЭ – диметиловый эфир; DFT – теория функционала плотности (density functional theory).

Еще одно возможное направление каталитической переработки СО<sub>2</sub> появилось в последние годы. Речь идет о синтезе уксусной кислоты углекислотным риформингом метана при относительно умеренных температурах [3].

В качестве катализатора перечисленных выше реакций может выступать оксид цинка или системы на его основе. Так, использование комбинаций оксида цинка и оксида алюминия для гидрирования СО<sub>2</sub> рассмотрено в [4]. Гидрирование СО<sub>2</sub> изучено в смеси Н<sub>2</sub> : СО<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 3 : 1 : 2 при давлении 3 МПа, T = 280°C на коммерческом оксиде цинка и алюминате цинка, приготовленном смешением соответствующих нитратов с последующим прокаливанием при 400°C в течение 6 ч. Нагрев образцов до реакционной температуры вели в токе Н<sub>2</sub>. В ходе реакции образуются СО и метанол. Каталитическую активность проявляют и оксид цинка, и алюминат цинка, но активность алюмината выше. По мнению авторов полученные результаты свидетельствуют, что рекон-

струкция поверхности в результате реакции приводит к формированию аморфного ZnO на поверхности алюмината цинка, увеличивающего скорость образования метанола.

Гидрирование CO<sub>2</sub> в смеси H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : Ar = 3 : 1 : 0.2 при давлении 3 МПа, температуре 320°C на ZnO и алюминате Zn было изучено в [5]. ZnO и алюминат Zn приготовлены осаждением с окончательной прокалкой при 500°C. Основными продуктами реакции являлись CO и метанол. На алюминате цинка дополнительно образуется ДМЭ.

В то же время согласно расчетам методом DFT, выполненным в [6], прямое гидрирование CO<sub>2</sub> до метанола на Zn-полярной плоскости ZnO(0001) маловероятно, поскольку в присутствии на поверхности атомов водорода и кислорода создаются высокостабильные образования (формиат и карбонат), блокирующие активные центры поверхности.

Непосредственно поведение оксида цинка в гидрировании CO<sub>2</sub> и CO исследовано с использованием масс-спектрометрии при атмосферном давлении в [7]. Был изучен как коммерческий оксид, так и ZnO, полученный осаждением из нитрата с последующей прокалкой. При подаче CO/H<sub>2</sub> на оксид при 327°C (10% CO) наблюдался только CO<sub>2</sub>, образование которого авторы связывают с появлением в оксиде кислородных вакансий. При подаче на оксид цинка смеси CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> при 327°C и выше фиксировалось появление метанола и CO. Авторы пришли к выводу, что при 327°C метанол при подаче смеси CO/H<sub>2</sub> на ZnO не образуется, но он синтезируется при гидрировании CO<sub>2</sub> на оксиде цинка, располагающем анионными вакансиями.

Как отмечено в [8], кислородные вакансии характерны для нанокристаллов оксида цинка и существенно влияют на его физико-химические характеристики. В частности, эти особенности оксида цинка отмечены при использовании его в качестве газовых сенсоров [9, 10], фотокатализатора [11], катализатора реакции Рохова (синтез диметилдихлоросилана) [12].

Активность ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Zn : Al = 1 : 2) в обратной реакции паровой конверсии CO рассмотрена в [13]. Образцы приготовлены осаждением нитратов с последующим прокаливанием при 500 или 850°C в течение 3 ч. Активность изучена в диапазоне температур 400–700°C при атмосферном давлении, объемной скорости 15000 мл г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, отношении H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> = 3. ZnO проявил хорошую активность, но все катализаторы, за исключением ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (прокаливание при 850°C) дезактивировались при 600°C. По данным термопрограммированного восстановления ZnO (прокален при 850°C) начинал восстанавливаться при 750°C, тогда как Zn/Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (про-

кален при 850°C) не восстанавливался вплоть до 1100°C.

Согласно [3], связи Zn···O–Zn являются возможными центрами активации CO<sub>2</sub> при синтезе уксусной кислоты из CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. В случае систем цинк–цеолит, как правило, присутствуют два типа состояний цинка: ионы Zn<sup>2+</sup> и кластеры ZnO. Синтез уксусной кислоты из CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на катализаторах, полученных введением оксидов цинка и церия в слоистый силикат (монтмориллонит) изучен в [14]. Образцы готовили пропиткой монтмориллонита раствором нитратной соли с окончательной прокалкой при 700°C в течение 1 ч. По данным рентгенофазового анализа при введении оксида цинка на дифрактограмме присутствуют его характерные пики. Для катализа использовали реактор периодического действия, давление – 0.2 МПа, температура – 300°C. Определенную активность в синтезе уксусной кислоты в этих условиях проявляют комбинации оксида цинка с монтмориллонитом и цеолитами: морденитом и ZSM-5.

Синтез уксусной кислоты путем попеременной подачи смесей, содержащих либо CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, примесь H<sub>2</sub>O, либо CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, примесь H<sub>2</sub>O, предложен в [15]. Такой способ предполагает протекающие реакции гидрирования CO<sub>2</sub>.

Тандемные реакции с участием алюмината цинка рассмотрены в [16]. Оксидный Zn–Al-катализатор с мольным отношением Zn : Al = 1 : 2 синтезирован соосаждением из нитратов с прокаливанием при 500°C в течение 5 ч. Катализатор до реакции восстанавливали в смеси 5% H<sub>2</sub>/инерт в течение 2 ч при 250 или 400°C. Использовали синтез-газ с соотношением H<sub>2</sub> : CO = 1 : 1, давление – 3 МПа. На оксидном катализаторе при 370°C образуется ДМЭ. Кроме того, применяли морденит в H-форме (HMOR). Послойная комбинация ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/HMOR/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> дает этанол, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/HMOR/ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/H-MOR – этилен (при 330°C), а ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/HMOR – метилацетат и уксусную кислоту (в диапазоне 330–370°C).

В ряде работ в присутствии бифункциональных катализаторов, полученных с участием оксида цинка, изучен синтез углеводородов гидрированием CO<sub>2</sub>. Так, в [17] исследовали гидрирование смеси H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (мольное отношение 72 : 24 : 4) при 315°C, 3.0 МПа на катализаторе, приготовленном смешением Zn/Zr оксидного образца и цеолита HZSM-5. Катализатор предварительно восстанавливали при 350°C в течение 4 ч в токе H<sub>2</sub>. Синтез оксидного образца проведен осаждением из нитратов с прокаливанием при 300°C. Конверсия CO<sub>2</sub> на различных бифункциональных катализаторах составила ~12.9–17.5%, селективность в отношении ароматических углеводородов (без учета образования CO) ~55–75%.

Композитный катализатор ZnCrO<sub>x</sub>–ZnZSM-5 использован для гидрирования CO<sub>2</sub> в углеводородах в [18]. Образец ZnCrO<sub>x</sub> (Zn : Cr = 1 : 1) приготовлен осаждением из нитратов с прокаливанием при 400°C и смешан с цеолитом HZSM-5 в соотношении 2 : 1. Условия реакции: давление – 5.0 МПа, расход – 2000 млг<sup>-1</sup>ч<sup>-1</sup>, газ H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 72 : 24 : 4. При температуре 320°C конверсия CO<sub>2</sub> составила 19.9%, селективность по углеводородам – 29.8%. При этом селективность образования ароматических углеводородов C<sub>5+</sub> была 81.1%.

В работе [19] изучен синтез углеводородов из смеси H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> : N<sub>2</sub> = 63 : 21 : 16 на бифункциональном катализаторе. ZnO/ZrO<sub>2</sub> был приготовлен пропиткой оксида циркония по влагопоглощению из раствора нитрата Zn с последующим прокаливанием при 400°C в течение 6 ч. Катализатор получали смешением ZnO/ZrO<sub>2</sub> и цеолита (различные варианты ZSM-5) и нагревали до реакционной температуры в токе H<sub>2</sub>. Селективность образования ароматических соединений в углеводородах достигала 70% при конверсии CO<sub>2</sub> равной 9% (340°C), в то время как селективность в отношении нежелательного метана была менее 1%.

Проведенное рассмотрение показывает, что оксид цинка проявляет активность в различных реакциях, связанных с гидрированием CO<sub>2</sub>, и, возможно, активирует CO<sub>2</sub> в реакции с метаном. Однако сравнительные результаты по гидрированию CO и CO<sub>2</sub> на оксиде цинка отсутствуют. В настоящей работе проведено сопоставительное исследование реакций гидрирования CO и CO<sub>2</sub> на оксиде цинка – объемном и нанесенном на оксид алюминия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Синтез ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

В качестве носителя использовали активный гамма-оксид алюминия (ТУ 2163-015-44912618-2003, ЗАО “Промышленные катализаторы”, Рязань) с удельной поверхностью (БЭТ) 210 м<sup>2</sup>/г, общим объемом пор 0.64 см<sup>3</sup>/г, средним размером пор 10.1 нм. Катализатор приготовлен пропиткой гранул раствором нитрата цинка из расчета нанесения 10 вес. % ZnO с последующим провяливанием (12 ч), сушкой при 150°C (2 ч) и прокаливанием при 400°C (2 ч).

### *Синтез ZnO*

Оксид цинка готовили методом осаждения при комнатной температуре, используя 15 г 6-водного нитрата цинка и 6.7 г карбоната натрия (реактивы производства АО “Ленреактив”, Россия). К 0.5 М раствора нитрата цинка медленно по каплям из бюретки прибавляли 0.5 М раствор карбоната на-

трия при постоянном перемешивании до рН 9.7. После окончания осаждения смесь перемешивали в течение 1 ч и оставляли стоять в течение 2 ч для старения. Осадок отфильтровывали, несколько раз промывали холодной водой до нейтрального рН, сушили при 70°C в течение 15 ч, а затем прокаливали в муфельной печи при 400°C в течение 3 ч.

### *Физико-химические исследования*

Элементный анализ выполняли на усовершенствованном волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform’x (“Thermo Fisher Scientific”, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием дифрактометра Rotaflex RU-200 (“Rigaku”, Япония), излучение CuK<sub>α</sub>.

### *Каталитические исследования*

Использовали проточную установку, описание которой приведено в [20]. Внутренний диаметр реактора – 11 мм, внешний диаметр термпарного канала – 4 мм. В реактор загружали навеску катализатора массой 1 г (ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) или 0.85 г (0.5 мл ZnO), фракция 0.315–0.63 мм. Температуру в слое катализатора измеряли двумя термомпарами (на входе и выходе из слоя, диаметр корпуса термпары – 1 мм), помещенными в карман из нержавеющей стали (толщина стенки – 0.25 мм). Как показали эксперименты, температура выхода из слоя, независимо от состава газа, в интервале 240–400°C, как правило, превышала температуру входа примерно на 2–4 градуса, что можно отнести к конструктивным особенностям. При анализе полученных данных за температуру катализатора принимали температуру на выходе из слоя.

Газовое сырье в реактор подавали массовым регулятором расхода газа (“Bronkhorst High-Tech B.V.”, измеритель F121M в сборе с регулирующим клапаном F033C, Нидерланды). Все линии газовой схемы после регуляторов расхода газа, вплоть до линии отбора пробы для хроматографа, поддерживали при температуре 135°C. Выбор такого значения определяется эксплуатационными характеристиками используемых вентилях. Предусмотрена конденсация воды и метанола на выходе из горячей зоны в ловушках при 0°C.

Детектирование ДМЭ, метанола, воды, CO<sub>2</sub>, пропана в газе на выходе из реактора осуществляли на колонке с порапак Т, хроматограф Кристаллюкс 4000 (Научно-производственная фирма “Мета-хром”, Россия), детектор по теплопроводности (ДТП). Кроме того, в осушенном газе на хроматографе с ДТП на колонке с молекулярными ситами 13X анализировали H<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>, на колонке с полисорбом – CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, этан, этилен.

Погрешность определения содержания компонентов была не более 5–7 отн. %, расхода на входе в реактор – 0.5%, осушенного газа на выходе – 1–3% отн. %.

Газовые смеси  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$  (или  $CO_2$ ) готовили из индивидуальных газов в предварительно отвакуумированном баллоне, контролируя давление по показаниям цифрового датчика, поверяемого образцовым манометром. Азот в состав смеси вводили в качестве инерта, на основании материального баланса которого рассчитывали расход конвертированного газа.

Образец после помещения в реактор нагревали до  $400^\circ C$  при атмосферном давлении в токе азота (расход – 1.0 Нл/ч) со скоростью  $2^\circ C/мин$  для удаления адсорбированной влаги, контролируя содержание воды на выходе из реактора хроматографически. Прокаленный катализатор перед каталитическими испытаниями восстанавливали в смеси 2.4 об. %  $H_2/N_2$  с расходом 1.2 Нл/ч, нагревая до  $400^\circ C$  со скоростью  $2^\circ C/мин$ .

$$X_{CO_2} = (2C_{DMЭ} + C_M + C_{CO}) / (2C_{DMЭ} + C_M + C_{CO} + C_{CO_2}) \times 100, \quad (3)$$

где  $C_{DMЭ}$ ,  $C_M$ ,  $C_{CO_2}$  – концентрации ДМЭ, метанола,  $CO_2$  в горячем конвертированном газе, а  $C_{CO}$  – в осушенном. Содержание метана в экспериментах с гидрированием  $CO_2$  менее 0.02 об. %, что позволяет пренебречь им при расчетах.

$$X_{CO} = (C_M + 2C_{DMЭ} + C_{CO_2} + C_1) / (C_M + 2C_{DMЭ} + C_{CO_2} + C_1 + C_{CO}) \times 100, \quad (4)$$

где  $C_1$  – суммарная концентрация углеводородов в осушенном газе в пересчете на метан:

$$C_1 = \sum n_j C_j, \quad (5)$$

где  $n_j$  соответствует количеству атомов углерода в молекуле данного углеводорода  $C_j$ . Использование в формулах (3), (4) параметров  $C_1$  и  $C_{CO}$ , относящихся к осушенному газу, оправдано при суммарной концентрации конденсирующихся при  $0^\circ C$  продуктов менее 1 об. % и конверсии  $CO$  и  $CO_2$  – менее 10%.

Селективности по образовавшимся при гидрировании  $CO$  продуктам – оксигенатам (метанол и ДМЭ), углеводородам,  $CO_2$  (соответственно,  $S_{окс}$ ,  $S_{ув}$ ,  $S_{CO_2}$ ) – рассчитывали, исходя из соответствующих концентраций в конвертированном газе по формулам:

$$S_{окс} = (C_M + 2C_{DMЭ}) / (C_M + 2C_{DMЭ} + C_{CO_2} + C_1) \times 100, \quad (6)$$

$$S_{ув} = C_1 / (C_M + 2C_{DMЭ} + C_{CO_2} + C_1) \times 100, \quad (7)$$

### Расчетные величины

Расход конвертированного охлажденного газа после реактора ( $V_{вых}$ , Нл/ч) рассчитывали, исходя из материального баланса по азоту, по формуле:

$$V_{вых} = V_0 C_{вх} / C_{вых}, \quad (1)$$

где  $C_{вх}$ ,  $C_{вых}$  – концентрации азота на входе и выходе из реактора,  $V_0$  – расход газа на входе в реактор, Нл/ч.

Конверсию  $CO$  ( $X_{CO}$ , %) находили, используя значения расхода газа на входе в реактор и выходе после реактора по формуле:

$$X_{CO} = (C_0 V_0 - C_{CO} V_{вых}) \times 100 / C_0 V_0, \quad (2)$$

где  $C_0$  – концентрация  $CO$  в исходном газе, а  $C_{CO}$  – в конвертированном осушенном газе.

Расчет конверсии  $CO_2$  ( $X_{CO_2}$ , %) производили по формуле:

Кроме того, для нахождения конверсии  $CO$  при температуре  $240^\circ C$  в случае  $ZnO/Al_2O_3$ , а также в экспериментах с оксидом цинка, где конверсии невелики, использовали формулу:

$$S_{CO_2} = C_{CO_2} / (C_M + 2C_{DMЭ} + C_{CO_2} + C_1) \times 100. \quad (8)$$

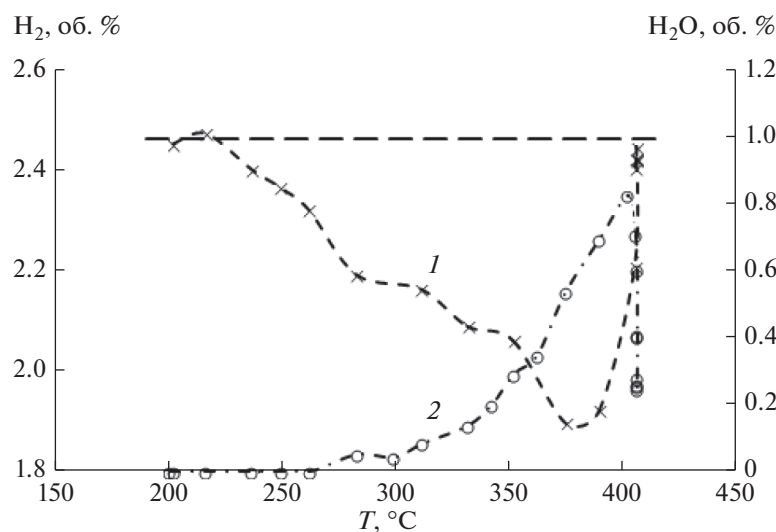
Конверсию метанола в ДМЭ находили по формуле:

$$X_M = 2C_{DMЭ} / (C_M + 2C_{DMЭ}) \times 100. \quad (9)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Активация $ZnO/Al_2O_3$

По данным элементного анализа содержание оксида цинка в приготовленном катализаторе составляет 12.2 вес. % (в расчете на сухой вес). Согласно результатам рентгенофазового анализа носитель и исходный катализатор соответствуют по фазовому составу гамма-оксиду алюминия. Оксид цинка, как отдельная окристаллизованная фаза, отсутствует. Прокаливание катализатора в токе азота до  $400^\circ C$  с выдержкой в течение 2.5 ч приводит к удалению влаги: содержание  $H_2O$  в газе на выходе из реактора было 0.05%. Прокаленный катализатор восстанавливали в смеси 2.4 об. %  $H_2/N_2$  с расходом 1.0 Нл/ч, нагревали до  $400^\circ C$  со скоростью  $2^\circ C/мин$  и выдерживали при этой тем-



**Рис. 1.** Восстановление ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в токе 2.5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>: 1 – содержание H<sub>2</sub>, 2 – содержание H<sub>2</sub>O. Скорость потока – 1.0 Нл/ч; скорость нагрева – 2°С/мин, выдержка при ~404°С – 55 мин. Пунктиром показано исходное содержание H<sub>2</sub> в восстановительной смеси.

пературе около часа. При восстановлении фиксировали поглощение H<sub>2</sub> и выделение H<sub>2</sub>O. На рис. 1. показано, как изменяется поглощение водорода и выделение H<sub>2</sub>O при восстановлении оксида цинка в процессе нагрева.

Восстановление оксида цинка, судя по поглощению H<sub>2</sub> (кривая 1), начинается около 230–240°С и наиболее интенсивно протекает около 375–390°С. Поглощение H<sub>2</sub> сопровождается появлением воды (кривая 2). Максимальное выделение воды наблюдается при ~400°С. Количество поглощенного водорода составляет 19% от расчетного, необходимого для полного удаления кислорода в стехиометрическом оксиде цинка. Количество выделившейся воды с учетом экспериментальной погрешности соответствует количеству поглощенного водорода.

Мы полагаем, что восстановление нанесенного оксида цинка приводит к возникновению в оксиде кислородных вакансий. Это согласуется с литературными данными. Так, в [21] исследовано образование кислородных вакансий в оксиде цинка в процессе синтеза метанола при 240°С в смеси с соотношением CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3, давлении 30 Па. Анализируя изменение тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения (XANES), авторы показали, что атомное отношение Zn : O после 268 мин реакции возрастает с 1 до 1.17. Заметное появление кислородных вакансий наблюдалось также при прокаливании в аргоне при 400°С. При добавлении кислорода к аргону они исчезают. Полученные данные коррелируют с результатами инфракрасной Фурье-спектроскопии диффузного отражения (DRIFTS). Согласно [22] по данным рентгенфотозлектронной спектроскопии атомное отношение Zn : O в поработав-

шем в синтезе метанола катализаторе Au/ZnO выше, чем в прокаленном, что указывает на образование кислородных вакансий. Катализ проведен при давлениях 0.5 и 5 МПа, температуре 240°С в потоке с соотношением CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> = 1 : 3.

#### Гидрирование CO на ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Восстановленный образец испытывали в конверсии CO при объемной скорости 6000 Нл кг<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>, давлении 5 МПа, используя газ, об. %: CO – 36.5, H<sub>2</sub> – 62.5, ост. N<sub>2</sub>. После получасовой выдержки при 300°С состав продуктов стабилизировался: ДМЭ – 0.76 об. %, CO<sub>2</sub> – 0.59 об. %, H<sub>2</sub>O – 0.45 об. %, метанол – 0.18 об. %. Содержание углеводородов: метана, этана, этилена и, предположительно, пропана было менее нескольких сотых процента суммарно.

Состав полученных продуктов позволяет говорить о том, что в основном происходит образование метанола, частично дегидратирующего до диметилового эфира и CO<sub>2</sub>. Можно сделать вывод, что метанол образуется на восстановленном оксиде цинка из CO по реакции:



Появление в продуктах ДМЭ связано с присутствием в образце гамма-оксида алюминия, являющегося хорошим катализатором дегидратации метанола [20]:



Образующаяся по реакции (II) вода способствует окислению CO до CO<sub>2</sub> по реакции (III) (паровая конверсия CO или реакция водяного газа):

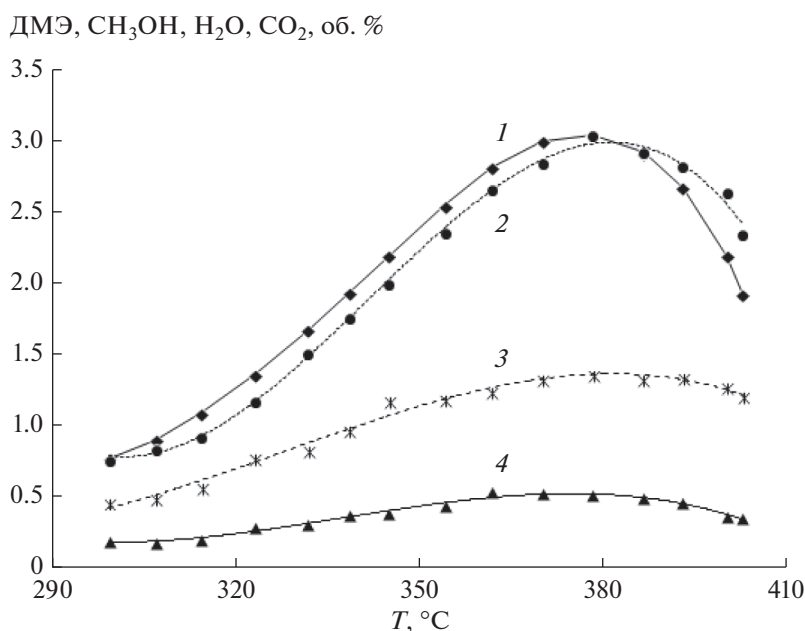
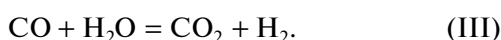


Рис. 2. Состав кислородсодержащих продуктов при гидрировании СО на катализаторе  $ZnO/Al_2O_3$  в процессе нагрева со скоростью  $1^\circ C/мин$ : 1 – ДМЭ, 2 –  $CO_2$ , 3 –  $H_2O$ , 4 –  $CH_3OH$ .



Конверсия СО растет с повышением температуры примерно до  $370\text{--}386^\circ C$ , достигая  $23\text{--}24\%$ . Выше  $386^\circ C$  и в ходе выдержки при  $400^\circ C$  наблюдается ее снижение. Состав кислородсодержащих продуктов, формирующихся при гидрировании СО в процессе нагрева от  $300$  до  $400^\circ C$ , такой же, как и при  $300^\circ C$ , рис. 2.

Помимо кислородсодержащих продуктов наблюдается появление метана (максимально  $0.8$  об. % при  $400^\circ C$ ) и незначительных количеств этилена, пропана.

Наличие метана можно связать с протеканием реакции метанирования СО:



Изменение селективности превращения СО в оксигенаты (метанол, ДМЭ),  $CO_2$  и углеводороды в зависимости от температуры в процессе нагрева представлено на рис. 3.

Селективность образования оксигенатов снижается с  $\sim 74$  до  $56\%$  с повышением температуры от  $300$  до  $400^\circ C$ , тогда как селективность в отношении углеводородов растет с  $1$  до  $14\%$  (за счет метана). Селективность синтеза  $CO_2$  слабо увеличивается с ростом температуры, составляя  $\sim 26\%$  при  $300^\circ C$  и  $30\%$  при  $400^\circ C$ . Зависимости, представленные на рис. 2 и 3, качественно повторяются при охлаждении образца до  $300^\circ C$ .

Данные о термодинамическом равновесии реакции (III) приведены в [23]. Оценки показывают, что в нашем случае реакция далека от него,

хотя с повышением температуры приближается к равновесию. Отношение соответствующей функции концентраций компонентов реакционной смеси к константе равновесия достигает  $0.4$  при  $400^\circ C$ .

В отработавшем катализаторе по данным рентгенофазового анализа наблюдается только фаза гамма-оксида алюминия.

#### Гидрирование $CO_2$ на $ZnO/Al_2O_3$

С использованием свежей навески катализатора рассмотрено поведение восстановленного оксида цинка в реакции гидрирования  $CO_2$  при объемной скорости  $6000 \text{ Нл кг}_{кат}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ , давлении  $5 \text{ МПа}$ , составе газа  $31.3$  об. %  $CO_2$ ,  $67.4$  об. %  $H_2$ , ост.  $N_2$ . Катализатор предварительно прокаливали и восстанавливали, как описано выше для гидрирования СО.

Как видно из рис. 4, при температуре выше  $300^\circ C$  существенными кислородсодержащими продуктами при гидрировании  $CO_2$  являются СО и  $H_2O$ . Это означает, что в выбранных нами условиях основной является реакция, обратная реакции (III). Повышение температуры способствует образованию СО и неблагоприятно для синтеза метанола. Содержание СО изменяется от  $\sim 0.9\%$  при  $300^\circ C$  до  $\sim 9.5\%$  при  $401^\circ C$ . Кроме того, как и в случае гидрирования СО (рис. 2), в продуктах присутствуют оксигенаты, но в существенно меньших количествах. Так, из сравнения рис. 2 и 4 следует, что максимальное содержание оксигенатов при гидрировании СО составляет около

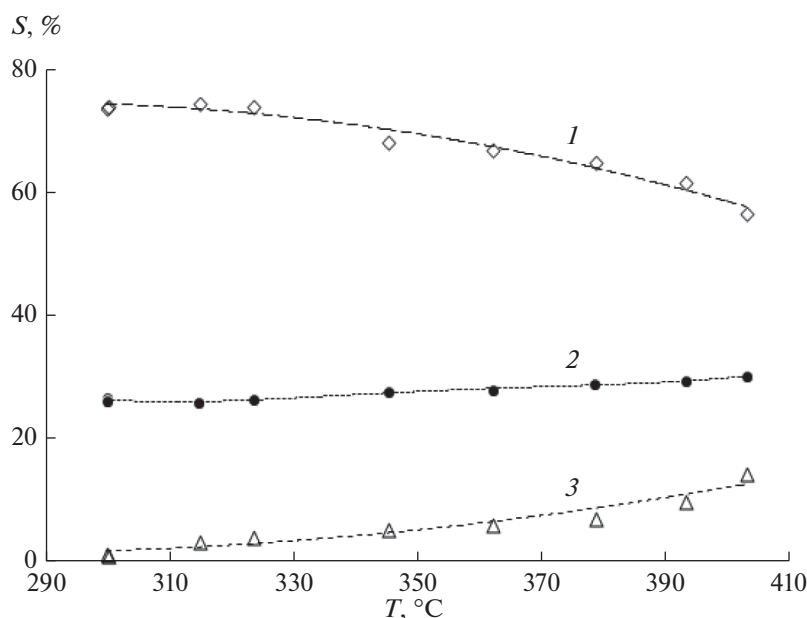


Рис. 3. Селективность образования оксигенатов (1), CO<sub>2</sub> (2) и углеводородов (3) при гидрировании CO на катализаторе ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в процессе нагрева со скоростью 1°C/мин.

6.5 об. %, тогда как при гидрировании CO<sub>2</sub> — около 1 об. %. Полагаем, что образование метанола при гидрировании CO идет именно из CO. Для объяснения снижения доли оксигенатов при гидрировании CO<sub>2</sub> по сравнению с гидрированием CO следует рассмотреть две версии. Либо играет роль меньшее содержание CO, образующегося из CO<sub>2</sub>, либо происходит прямой синтез метанола из CO<sub>2</sub>, но со скоростью существенно меньшей, чем при гидрировании CO. Для решения вопроса о происхождении метанола при гидрировании CO<sub>2</sub> были проведены дополнительные эксперименты с оксидом цинка, на описании которых мы остановимся подробнее ниже.

В вышеуказанных условиях реакция гидрирования CO<sub>2</sub> до CO далека от равновесия. Отношение соответствующей функции концентраций компонентов реакционной смеси к константе равновесия растет с повышением температуры, достигая 0.5 при 400°C.

Содержание метана в случае гидрирования CO<sub>2</sub> незначительно (максимальное значение составляет 0.02% при 400°C), что неудивительно, поскольку метанирование CO<sub>2</sub> затруднено по сравнению с метанированием CO.

Интересно сопоставить поведение оксида алюминия в катализаторе ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в реакции дегидратации метанола (II) для использованных составов исходного газа. Сравнительные данные по конверсии метанола в ДМЭ, полученные при нагреве, представлены на рис. 5. В случае гидрирования CO конверсия метанола в ДМЭ практически не изменяется с температурой и находится на уровне, отвечающем равновесному значению.

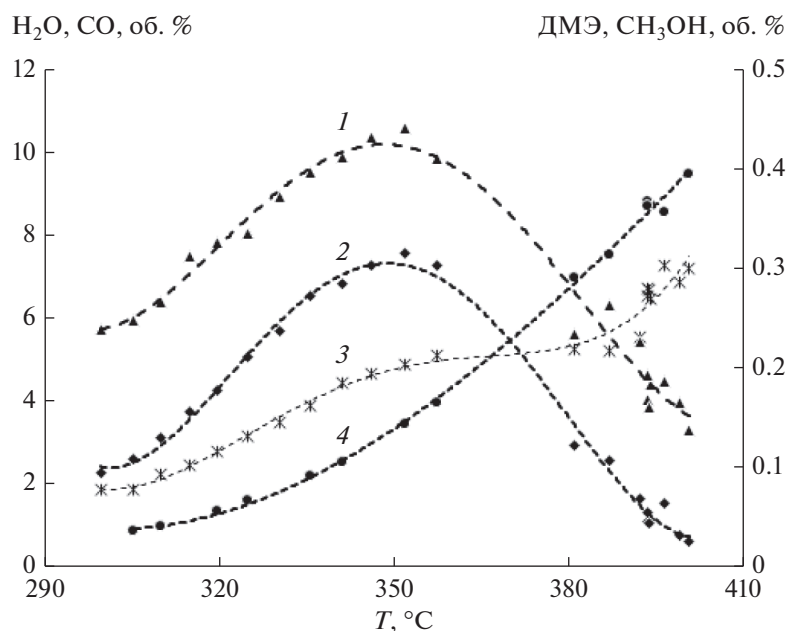
При гидрировании CO<sub>2</sub> этот показатель существенно ниже, что можно связать с торможением реакции дегидратации значительным количеством воды, образовавшейся по реакции, обратной (III). Вид зависимости (кривая 2) определяется взаимным влиянием двух реакций: обратной реакции водяного газа и дегидратации метанола. Максимальная конверсия метанола (около 60%) достигается при температуре 350–360°C.

При сравнении состава продуктов при нагреве и охлаждении в случае гидрирования CO<sub>2</sub> наблюдаются существенные различия, прежде всего, в отношении воды. Выяснилось, что при содержании воды в реакционном газе около 7 об. % (парциальное давление воды ~0.35 МПа) происходит ее конденсация в линиях между реактором и регулятором давления. Соответственно, дальнейшие эксперименты проводили в таких условиях, когда парциальное давление воды не превышало 0.35 МПа.

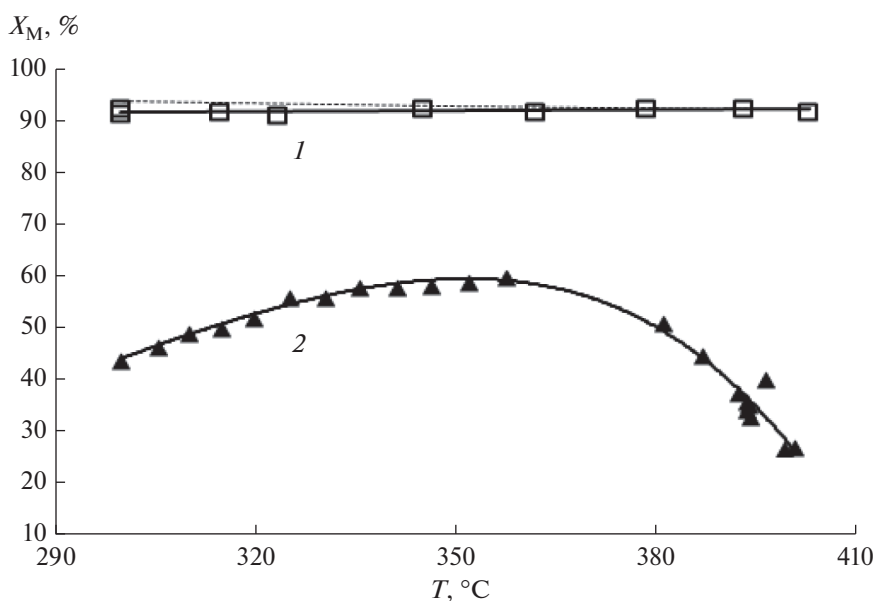
#### Сравнение гидрирования CO и CO<sub>2</sub> при 240°C в присутствии ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Если для медьсодержащих катализаторов основным источником углерода в синтезе метанола является CO<sub>2</sub> [24], то для оксида цинка таким источником служит CO. Это подтверждается данными, полученными при 240°C, характерной температуре низкотемпературного синтеза метанола на медь-цинксодержащих катализаторах (табл. 1).

Как видно из табл. 1, при использовании газовой смеси, содержащей CO, как и в опытах с на-



**Рис. 4.** Состав кислородсодержащих продуктов при гидрировании  $\text{CO}_2$  на катализаторе  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе нагрева со скоростью  $1^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . 1 –  $\text{CH}_3\text{OH}$ , 2 – ДМЭ, 3 –  $\text{H}_2\text{O}$ , 4 –  $\text{CO}$ .



**Рис. 5.** Влияние температуры на дегидратацию метанола на катализаторе  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при гидрировании  $\text{CO}$  (1) и  $\text{CO}_2$  (2). Пунктирная линия отвечает равновесной конверсии метанола.

гревом выше  $300^{\circ}\text{C}$ , характерно образование и дегидратация метанола, окисление до  $\text{CO}_2$ . В случае же  $\text{CO}_2$  происходит только образование  $\text{CO}$ . Таким образом, с одной стороны, ясно, что синтез метанола на оксиде цинка прежде всего идет из  $\text{CO}$ . С другой стороны, можно полагать, что вклад оксида цинка в реакции, протекающие при синтезе метанола на низкотемпературных катализаторах  $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , невелик.

#### Гидрирование $\text{CO}$ и $\text{CO}_2$ на $\text{ZnO}$

Для уточнения характера гидрирования оксидов углерода на  $\text{ZnO}$  нами проведен ряд экспериментов на осажденном оксиде цинка. По данным рентгенофазового анализа размер кристаллитов оксида цинка составляет 37 нм, что говорит о его низкой удельной поверхности. Перед проведением каталитических экспериментов образец был прокален и восстановлен аналогично катализатору.



**Таблица 1.** Характеристики работы ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в гидрировании CO и CO<sub>2</sub> при 240°C

Исходный газ	Содержание продуктов, об. %					X <sub>CO</sub> , %	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %
	ДМЭ	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub>	CO		
CO, H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	0.06	0.02	0.02	0.06	–	0.28	–
CO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	0	0.24	0	–	0.08	–	0.51

Прочерки означают, что при соответствующем составе смеси CO/CO<sub>2</sub> являются не продуктами, а реагентами.

ру ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При восстановлении, начиная с 300°C, отмечается постепенное снижение содержания H<sub>2</sub> на выходе из реактора – до 2.3 об. % при 400°C. Одновременно наблюдается образование воды (максимально ~0.1 об. %). Выдерживание при 400°C в течение 2.5 ч приводит к росту концентрации H<sub>2</sub> до исходного значения. В каталитических экспериментах использовали следующие газовые смеси, об. %: CO<sub>2</sub> – 31.1, H<sub>2</sub> – 67.6, N<sub>2</sub> – ост. и CO – 34.4, H<sub>2</sub> – 64.6, N<sub>2</sub> – ост. Варьировали давление (3 и 5 МПа), температуру (~344 и 364°C) и условное время контакта (τ), изменяя расход от 4 до 16 Нл/ч.

Соответствующие результаты представлены в табл. 2 и 3. Видно, что при одинаковых параметрах экспериментов выход метанола при гидрировании CO существенно выше, чем при гидрировании CO<sub>2</sub>. При этом во втором случае образуется заметное количество CO. Эти результаты согласуются с данными, полученными для ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Интересно, что оксид цинка обладает дегидратирующей активностью: отмечено появление незначительных количеств ДМЭ (табл. 3). Как показывают оценки, синтез ДМЭ соответствует конверсии образующегося метанола в пределах, примерно, 5–21%. В то же время ДМЭ не обнаружен при гидрировании CO<sub>2</sub> (табл. 2), что объясняется низким содержанием метанола. При гидрировании CO на оксиде цинка, как и в присутствии ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отмечено появление углеводов. Наличие ДМЭ и углеводов свидетельствует о реакциях, протекающих с образованием воды. Вода взаимодействует с CO по реакции (III), что приводит к появлению в продуктах CO<sub>2</sub>.

Влияние параметров эксперимента на поведение оксигенатов иллюстрирует рис. 6. Увеличение времени контакта и давления способствует возрастанию содержания оксигенатов, причем это заметнее в случае гидрирования CO (рис. 6, кривые 1, 2) – этот показатель в 4–5 раз выше, чем при гидрировании CO<sub>2</sub>.

Чтобы разобраться с источником метанола при гидрировании CO<sub>2</sub>, используем такой параметр, как относительная селективность по метанолу (γ). При этом будем учитывать, что метанол частично переходит в ДМЭ. Значение γ рассчитаем как отношение селективности образования оксигенатов к селективности образования CO

(гидрирование CO<sub>2</sub>) или CO<sub>2</sub> (гидрирование CO). Анализ зависимости относительной селективности по метанолу от времени контакта был использован в [25] для выяснения источника метанола при гидрировании CO<sub>2</sub> на катализаторе СНМ-1.

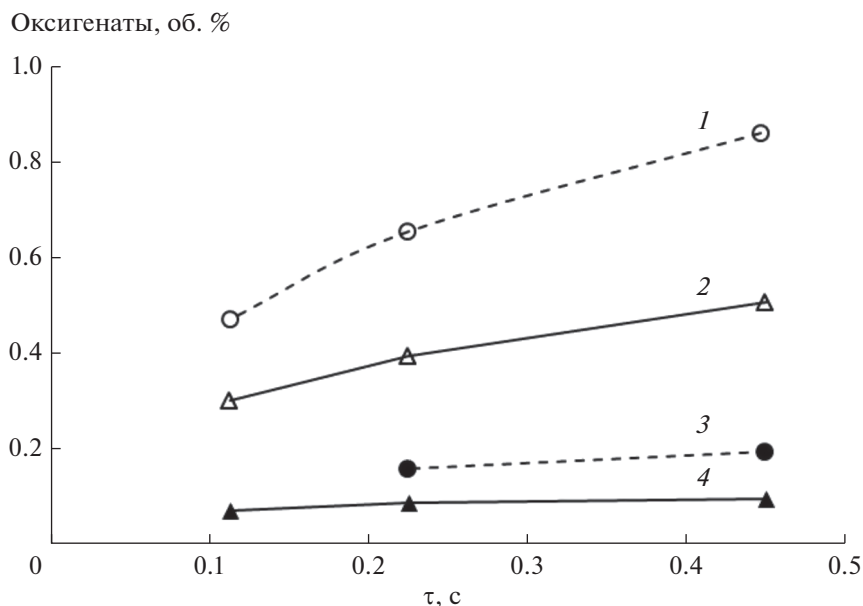
В нашем случае при синтезе метанола непосредственно из CO (гидрирование CO) или из CO<sub>2</sub> (гидрирование CO<sub>2</sub>) γ с уменьшением времени контакта должна расти. И, наоборот, γ должна стремиться к нулю, если синтез метанола идет иначе. Соответствующие зависимости γ от времени контакта представлены на рис. 7. Видно, что с уменьшением времени контакта относительная селективность повышается при гидрировании как CO (рис. 7а), так и CO<sub>2</sub> (рис. 7б). Таким образом, можно сделать вывод, что в случае гидриро-

**Таблица 2.** Гидрирование CO<sub>2</sub> на оксиде цинка при 344°C

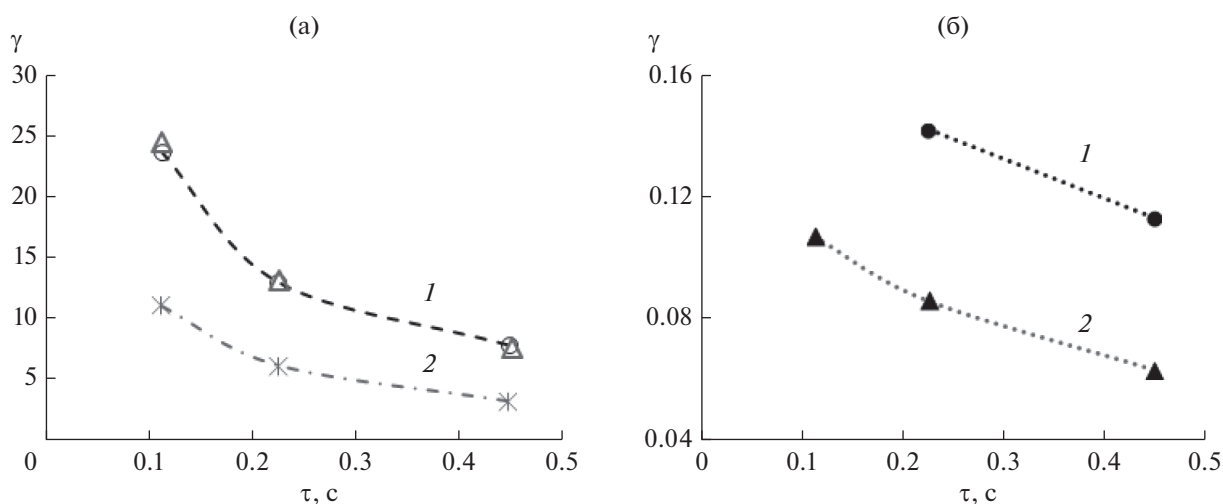
P, МПа	τ, с	CO	CH <sub>3</sub> OH	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> , %
		об. %		
3.0	0.450	1.51	0.10	5.3
3.0	0.225	1.02	0.09	3.6
3.0	0.112	0.66	0.07	2.4
5.0	0.449	1.69	0.20	6.2
5.0	0.225	1.11	0.16	4.1

**Таблица 3.** Гидрирование CO на оксиде цинка

P, МПа	T, °C	τ, с	CO <sub>2</sub>	ДМЭ	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>1</sub>	X <sub>CO</sub> , %
			об. %				
3.0	344	0.45	0.07	0.045	0.42	0.05	1.8
3.0	344	0.22	0.03	0.017	0.36	0.02	1.3
3.0	344	0.11	0.01	0.008	0.29	0.01	0.9
5.0	344	0.45	0.11	0.061	0.74	0.11	3.1
5.0	344	0.22	0.05	0.027	0.60	0.05	2.2
5.0	344	0.11	0.02	0.012	0.45	0.01	1.4
5.0	364	0.45	0.27	0.091	0.67	0.31	4.1
5.0	364	0.22	0.12	0.049	0.64	0.13	2.8
5.0	364	0.11	0.05	0.019	0.54	0.05	1.9

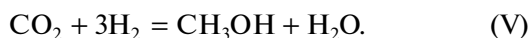


**Рис. 6.** Зависимость содержания оксигенатов (в пересчете на метанол) от времени контакта в реакциях гидрирования CO (1, 2) и CO<sub>2</sub> (3, 4) на катализаторе ZnO при T = 344°C и давлении 3 (2, 4) и 5 МПа (1, 3).



**Рис. 7.** Зависимость относительной селективности образования оксигенатов (в расчете на метанол) от времени контакта на катализаторе ZnO. а – Гидрирование CO: 1 – при 344°C и давлении 3 (Δ) и 5 МПа (○); 2 – при 364°C и давлении 5 МПа. б – Гидрирование CO<sub>2</sub> при 344°C: 1 – 5 МПа, 2 – 3 МПа.

вания CO<sub>2</sub> параллельно с реакцией, обратной (III), протекает синтез метанола по реакции:



Можно предположить, что согласно [7] в механизме гидрирования CO<sub>2</sub> участвуют кислородные вакансии оксида цинка.

При гидрировании CO<sub>2</sub> при температурах до 400°C основным продуктом, как следует из представленных данных, является СО. Перейти к син-

тезу метанола из CO<sub>2</sub> возможно, организовав двухстадийный процесс [26, 27]. На первой стадии при давлении близком к атмосферному CO<sub>2</sub> гидрируется с образованием, главным образом, СО и воды. После удаления воды смесь СО, остаточного CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> направляется на синтез метанола на медьсодержащих катализаторах. Согласно расчетам, проведенным в [28], при дешевой электроэнергии, необходимой для производства H<sub>2</sub>, двухстадийный процесс может быть более выгоден экономически по сравнению с одностадий-

ным синтезом метанола из CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> на медьсодержащих катализаторах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе был приготовлен и изучен катализатор ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Исследования показали, что наблюдается частичное восстановление оксида цинка, нанесенного пропиткой на оксид алюминия, которое начинается при температурах около 230–240°C и максимально при 375–400°C. Степень восстановления соответствует удалению примерно 19% кислорода от его стехиометрического содержания в оксиде цинка. Предполагается, что восстановление приводит к образованию в оксиде цинка кислородных вакансий. В гидрировании CO и CO<sub>2</sub> (смеси состава, об. %: 36.5 CO, 62.5 H<sub>2</sub>, ост. N<sub>2</sub> и 31.3 CO<sub>2</sub>, 67.4 H<sub>2</sub>, ост. N<sub>2</sub>) при 300–400°C, объемной скорости 6000 Нл кг<sup>-1</sup> кат ч<sup>-1</sup>, давлении 5 МПа изучено поведение предварительно восстановленного нанесенного оксида цинка. Конверсия CO проходит через максимум (~23%) при 370–386°C с протеканием реакций синтеза метанола, метанирования CO и, ввиду наличия гамма-оксида алюминия, дегидратации метанола. Благодаря появляющейся при дегидратации метанола воде протекает реакция паровой конверсии CO с образованием CO<sub>2</sub>. Селективность синтеза оксигенатов при повышении температуры с 300 до 400°C снижается с ~74 до 56%, а селективность синтеза углеводов возрастает с 1 до 14%.

В реакции гидрирования CO<sub>2</sub> основным продуктом является CO, содержание которого увеличивается монотонно с ростом температуры. Появление CO связано с восстановлением CO<sub>2</sub> по обратной реакции паровой конверсии CO. Помимо CO фиксируются оксигенаты и небольшое количество метана. Гидрирование CO<sub>2</sub> сопровождается значительным выходом воды, что влияет на характер дегидратации образующегося метанола. При гидрировании CO конверсия метанола в реакции его дегидратации практически отвечает равновесной, тогда как при гидрировании CO<sub>2</sub> этот показатель не превышает 60%.

В низкотемпературном синтезе метанола из H<sub>2</sub>/CO при 240°C активность катализатора незначительна.

Эксперименты подтвердили высокую дегидратирующую активность гамма-оксида алюминия. Соответственно, при необходимости получения ДМЭ из синтез-газа в tandemных реакциях использование его выглядит предпочтительным по сравнению с цеолитами, которые склонны к зауглероживанию.

Дополнительное исследование гидрирования CO и CO<sub>2</sub> на ZnO, приготовленном осаждением, показало, что закономерности протекания реак-

ций в его присутствии в основном те же, что и на ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Разница связана, прежде всего, со слабой дегидратирующей активностью ZnO. Для выяснения происхождения метанола при гидрировании CO<sub>2</sub> использовали зависимость относительной селективности образования оксигенатов (в расчете на метанол) от времени контакта. Установлено, что синтез метанола на оксиде цинка при давлении 3 и 5 МПа, температуре 344 и 364°C идет как из CO, так и из CO<sub>2</sub>. При этом содержание оксигенатов в случае гидрирования CO в 4–5 раз выше, чем при гидрировании CO<sub>2</sub>.

Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что оксид цинка (как нанесенный на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и осажденный) может быть использован при температурах выше 300°C в реакциях гидрировании обоих оксидов углерода: различие заключается в составе получаемых продуктов. В случае CO основным продуктом будет метанол, а в случае CO<sub>2</sub> – CO. Результаты работы могут представлять интерес при разработке бифункциональных катализаторов tandemных реакций и катализатора синтеза уксусной кислоты из CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 17-73-30046).

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено с использованием оборудования ЦКП ИНХС РАН.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Leonzio G. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2018. V. 27. P. 326.
2. Busca G. Heterogeneous catalytic materials. Solid state chemistry, surface chemistry and catalytic behavior. Ch. 9. Elsevier B.V. 2014. 463 p.
3. Tu C., Nie X., Chen J.G. // ACS Catal. 2021. V. 11. P. 3384.
4. Zhang X., Zhang G., Liu W., Yuan F., Wang J., Zhu J., Jiang X., Zhang A., Ding F., Song C., Guo X. // Appl. Catal. B: Env. 2021. V. 284. 119700.
5. Ni Y., Chen Z., Fu Y., Liu Y., Zhu W., Liu Z. // Nat. Commun. 2018. V. 9. P. 3457.
6. Zhao Y.-F., Rousseau R., Li J., Mei D. // J. Phys. Chem. C. 2012. V. 116. P. 15952.
7. Tabatabaei J., Sakakini B. H., Waugh K.C. // Catal. Lett. 2006. V. 110. P. 77.
8. Nadupalli S., Repp S., Weber S., Erdem E. // Nanoscale. 2021. V. 13. P. 9160.

9. Kim W., Choi M., Yong K. // Sens. Actuators. B. Chem. 2015. V. 209. P. 989.
10. Liu F., Wang X., Chen X., Song X., Tian J., Cui H. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 24757.
11. Wang J., Xia Y., Dong Y., Chen R., Xiang L., Komarneni S. // Appl. Catal. B: Env. 2016. V. 192. P. 8.
12. Jiang X., Ji Y., Li J., Zhu Y., Kang T., Zhong Z., Su F., Xu G. // Mol. Catal. 2021. V. 504. 111453.
13. Joo O.-S., Jung K.-D. // Bull. Korean Chem. Soc. 2003. V. 24. P. 86.
14. Shavi R., Ko J., Cho A., Han J.W., Seo J.G. // Appl. Catal. B: Env. 2018. V. 229. P. 237.
15. Huang W., Sun W. Z., Li F. // AIChE J. 2010. V. 56. P. 1279.
16. Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou C., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y. // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. P. 12012.
17. Wang T., Yang C., Gao P., Zhou S., Li S., Wang H., Sun Y. // Appl. Catal. B: Env. 2021. V. 286. 119929.
18. Zhang J., Zhang M., Chen S., Wang X., Zhou Z., Wu Y., Zhang T., Yang G., Han Y., Tan Y. // Chem. Commun. 2019. V. 55. P. 973.
19. Zhang X., Zhang A., Jiang X., Zhu J., Liu J., Li J., Zhang G., Song C., Guo X. // J. CO<sub>2</sub> Util. 2019. V. 29. P. 140.
20. Кипнис М.А., Самохин П.В., Белостоцкий И.А., Туркова Т.В. // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. С. 442.
21. Abdel-Mageed A.M., Klyushin A., Rezvani A., Knop-Gericke A., Schlögl R., Behm R.J. // Angew. Chem. Int. Ed. 2019. V. 58. P. 10325.
22. Chen S., Abdel-Mageed A.M., Hauble A., Ishida T., Murayama T., Parlinska-Wojtan M., Behm R.J. // Appl. Catal. A: Gen. 2021. V. 624. 118318.
23. Catalyst handbook. Ed. M. Twigg. Wolfe Publishing Ltd, 1989. 575 p.
24. Волнина Э.А., Кипнис М.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 1. С. 107.
25. Каган Ю.Б., Розовский А.Я., Лин Г.И., Сливинский Е.В., Локтев С.М., Либеров Л.Г., Башикиров А.Н. // Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. № 3. С. 809.
26. Joo O.-S., Jung K.-D., Moon I., Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Han S.-H., Uhm S.-J. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 1808.
27. Vibhatawata P., Borgard J.-M., Tabarant M., Bianchi D., Mansilla C. // Int. J. Hydrog. Energy. 2013. V. 38. P. 6397.
28. Anicic B., Trop P., Goricanec D. // Energy. 2014. V. 77. P. 279.

## Features of CO<sub>2</sub> and CO Hydrogenation on ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZnO

M. A. Kipnis<sup>1</sup>\*, P. V. Samokhin<sup>1</sup>, E. A. Volnina<sup>1</sup>, M. V. Magomedova<sup>1</sup>, and T. V. Turkova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 29, Moscow, 119991 Russia

\*e-mail: kipnis@ips.ac.ru

In the reactions of hydrogenation of carbon oxides, a ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by impregnation of gamma-alumina from a zinc nitrate solution with calcination at 400°C was investigated. Upon heating in a flow of a 2.4% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture to 400°C, a partial reduction of ZnO is observed. The activity of the reduced catalyst was studied in the range of 300–400°C at 5 MPa, space velocity 6000 NL kg<sub>kat</sub><sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>. In the hydrogenation of CO, the main product is methanol. In addition, the reactions of methanol dehydration and CO methanation take place. Due to the water formed during the dehydration of methanol, the formation of CO<sub>2</sub> is observed by the reaction of steam conversion of CO. With an increase in temperature from 300 to 400°C, the selectivity of the formation of oxygenates (methanol and dimethyl ether, calculated on methanol) decreases from ~74 to 56%, and the selectivity of the formation of hydrocarbons (methane, ethane, ethylene, propane) increases from 1 to 14%. In the hydrogenation of CO<sub>2</sub>, the main products are CO and H<sub>2</sub>O. In addition to CO, oxygenates and a small amount of methane are formed. The water formed in a significant amount during the hydrogenation of CO<sub>2</sub> negatively affects the dehydration of methanol. In the synthesis of methanol at 240°C, the activity of the catalyst when using H<sub>2</sub>/CO is insignificant, and in the case of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> it is practically absent. The data on the hydrogenation of CO, CO<sub>2</sub> on ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are in agreement with the data obtained on the precipitated ZnO. Wherein, the content of oxygenates at a pressure of 3 or 5 MPa, a temperature of 344 or 364°C in the case of CO hydrogenation is 4–5 times higher than in the case of CO<sub>2</sub> hydrogenation. Analysis of the dependence of the relative selectivity of oxygenates formation on the contact time made it possible to conclude that the formation of methanol on zinc oxide proceeds from both CO and CO<sub>2</sub>.

**Keywords:** hydrogenation of carbon oxides, zinc oxide, methanol, dimethyl ether